






Gray interference pigment and process for producing the same**Publication number:** DE69526050T**Publication date:** 2002-11-07**Inventor:** STEPHENS ALFRED (DE)**Applicant:** MERCK PATENT GMBH (DE)**Classification:**

- international: C08K9/02; C09C1/00; C09C1/40; C09C3/06; C09D5/36;
C08K9/00; C09C1/00; C09C1/40; C09C3/06; C09D5/36;
(IPC1-7): C09C1/00; C04B33/14; C08K9/02; C09D7/12

- european: C08K9/02; C09C1/00F; C09D5/36

Application number: DE19956026050T 19951215**Priority number(s):** US19940365931 19941229**Also published as:**

 EP0719843 (A1)
 US5693134 (A1)
 JP8231882 (A)
 BR9506107 (A)
 EP0719843 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for DE69526050T

Abstract of corresponding document: **EP0719843**

An interference pigment comprising a platelet-shaped substrate coated with titanium dioxide and additionally oxidic compounds of copper and manganese, whereby the pigment powder color is dark gray.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(4)



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Übersetzung der
europäischen Patentschrift**

⑨7 **EP 0 719 843 B 1**

⑩ **DE 695 26 050 T 2**

⑤1 Int. Cl. 7:
C 09 C 1/00
C 09 D 7/12
C 04 B 33/14
C 08 K 9/02

②1 Deutsches Aktenzeichen: 695 26 050.2
③6 Europäisches Aktenzeichen: 95 119 858.9
③6 Europäischer Anmeldetag: 15. 12. 1995
⑨7 Erstveröffentlichung durch das EPA: 3. 7. 1996
⑨7 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 27. 3. 2002
④7 Veröffentlichungstag im Patentblatt: 7. 11. 2002

③0 Unionspriorität:
365931 29. 12. 1994 US

⑦3 Patentinhaber:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:
DE, ES, FR, GB, IT

⑦2 Erfinder:
Stephens, Alfred, Deceased, DE

⑤4 Graues Interferenzpigment und Verfahren zu seiner Herstellung

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 695 26 050 T 2

DE 695 26 050 T 2

Graues Interferenzpigment und Verfahren zu seiner Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft dunkelgraue Interferenzpigmente mit ausgezeichnetem Glanz. Grundlage der Pigmente ist ein plättchenartiges,
5 d.h. plättchenförmiges Substrat, das mit Titandioxid und weiterhin mit Kupfer- und Manganoxidverbindungen beschichtet ist. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zu deren Herstellung.

10 Metallschuppen werden als Pigmente in Anstrichmittel für den Außenbereich, insbesondere für die Außenlackierung von Autos, verwendet. Aluminiumschuppen werden zum Beispiel als Pigment für eine silbergraue Farbe verwendet. Metalle, insbesondere Aluminium, sind jedoch in wäßrigem Lack von Nachteil, da sie in wäßrigen Systemen reaktionsfähig
15 sind. Insbesondere führt der Kontakt dieser Metalle mit Wasser zur Bildung gefährlicher Wasserstoffmengen. Es ist bekannt, daß Lacken dieser Art bei unterschiedlichen Witterungsbedingungen auch ihr Erscheinungsbild verändern. Es ist daher schwierig, Beschichtungen mit reproduzierbaren Eigenschaften zu erhalten.

20 Um diese Nachteile zu vermeiden, können die Metallschuppen mit Polymeren beschichtet werden, wie dies aus EP-A-0 393 579 (entspricht U.S. 5,039,343) bekannt ist. Werden jedoch Metallpigmente mit Pigmenten mit Glimmerschuppen als Substrat für einen Lack auf Wasserbasis vermischt, so kann die Beschichtung durch die scharfen Kanten der Glimmer-
25 schuppen zerstört und Wasserstoff erzeugt werden. Es besteht daher ein Bedarf, traditionelle Metallpigmente für diese und andere Verwendungszwecke zu ersetzen.

Es ist außerdem bekannt, daß sich durch Einarbeitung von Ruß in
30 bestimmte Pigmente spezielle Farbeffekte erzielen lassen. Die Fällung von Ruß ist jedoch häufig nicht quantitativ, und ein Teil des Rußes schlägt sich auf das Substratmaterial in agglomerierter Form nieder, was dazu führt, daß das entstandene Pigment kein gutes Deckvermögen aufweist. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß der in die Pigmente eingearbeitete
35 Ruß häufig ausblutet, wenn das beschichtete Pigment in einem organischen Lösungsmittel des Typs, der zur Herstellung von Beschichtungssystemen verwendet wird, suspendiert ist.

Zusammenfassung der Erfindung

Es bestand daher ein starker Bedarf an dunkelgrauen Pulverpigmenten, die gegebenenfalls Interferenzfarbe aufweisen und die in Ausführungen mit dunklen Farben verwendet werden können, so daß kein Ruß verwendet werden muß, der die Formulierung schwierig gestaltet, und um Aluminiumschuppen in speziellen Formulierungen zu ersetzen.

Weitere Ziele und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden dem Fachmann beim genauen Durchlesen der Beschreibung und der beigefügten Ansprüche ersichtlich werden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß dunkelgraue Pulverinterferenzpigmente dadurch hergestellt werden können, daß man auf der Oberfläche eines mit TiO_2 beschichteten Plättchensubstrats ein schwarzes Mischmetalloxid, nämlich $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 1,4$ oder $1,5$), bildet. Das Dunkelgrau der erfindungsgemäßen Pigmente verringert das Erscheinen der Interferenzkomplementierung drastisch. Außerdem sind die erfindungsgemäßen Pigmente durch sehr reine Farben und ein ausgezeichnetes Deckvermögen gekennzeichnet.

Die Verwendung der obengenannten Metalloxydkomponenten für die Beschichtung der plättchenförmigen Substrate ist bekannt. JP 05-271,569 beschreibt schwarze Pigmente auf der Grundlage von TiO_2 /Glimmerpigmenten, die mit Kupfer- und Manganoxiden beschichtet sind, bei denen aber auch Chromoxid erforderlich ist. Außerdem ist aus JP 04-249,584 bekannt, daß die Widerstandsfähigkeit gegen Entfärbung durch Ultraviolettstrahlung durch Abscheidung von mindestens einem farbigen Metalloxyd von Co, Fe, Ni, Cu und/oder Mn auf Glimmer oder TiO_2 /Glimmer und/oder eine zweite Schicht von Ce- und Sb-Oxiden erhöht werden kann.

Die Erfindung betrifft daher dunkelgraue Pulverpigmente mit gegebenenfalls vorhandenen Interferenzfarben umfassend ein plättchenförmiges Substrat mit Titandioxyd sowie einer Kupfer- und Manganoxidverbindung.

Die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente werden dadurch hergestellt, daß das Metalloxyd, nämlich $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 1,4$ oder $1,5$) auf einem mit TiO_2 beschichteten plättchenartigen Substrat gebildet wird, dadurch

gekennzeichnet, daß eine wäßrige Suspension eines plättchenförmigen Substrats mit wasserlöslichen Kupfer- und Mangansalzen so versetzt wird, daß die wasserhaltigen Oxide auf und innerhalb des mit TiO_2 beschichteten Substrats erzeugt werden und daß das so beschichtete Pigment

5 abgetrennt, gewaschen, getrocknet und calciniert wird, wodurch man zum Endprodukt gelangt.

Für das Verfahren lassen sich beliebige übliche plättchenartige Substrate verwenden, insbesondere Schichtsilikate und Oxide oder Substanzen, die

10 mit Oxiden beschichtet sind, da diese reaktionsfähige OH-Gruppen auf der Oberfläche enthalten. Dazu zählen zum Beispiel einerseits Glimmer, Talk, Ton, Kaolin, Sericit oder andere vergleichbare Mineralien; andererseits zählen dazu auch plättchenartige Eisenoxide, Wismutoxychlorid sowie Aluminiumplättchen oder Aluminiumplättchen, die mit Metalloxid beschichtet sind. Für die wiederholte Beschichtung eignen sich insbesondere

15 Glimmerbeschichtungen mit farbigen oder farblosen Metalloxiden wie TiO_2 , Fe_2O_3 , SnO_2 , Cr_2O_3 , ZnO und anderen Metalloxiden, entweder alleine oder als Mischung in Form einer einheitlichen Schicht oder als aufeinanderfolgende Schichten. Diese sogenannten Perlglanzpigmente sind zum

20 Beispiel aus den deutschen Patenten und Patentanmeldungen 1,467,468, 1,959,998, 2,009,566, 2,214,545, 2,215,191, 2,244,298, 2,313,331, 2,522,572, 3,137,808, 3,137,809, 3,151,354, 3,151,355, 3,211,602 und 3,235,017 bekannt und zum Beispiel unter der Handelsbezeichnung Iriodin® von E. Merck, Darmstadt, im Handel erhältlich.

25 Besonders bevorzugte plättchenförmige Substrate sind Glimmer sowie synthetischer Glimmer, Glasschuppen, Keramikschuppen, SiO_2 -Schuppen, synthetische Schuppen sowie Perlglanzpigmente. Bei der Erfindung weist das plättchenförmige Substrat einen Durchmesser von 1-200 μm , vorzugsweise 5-60 μm , und eine Dicke von 0,1-10 μm , vorzugsweise 0,5-1,5 μm , auf. Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente läßt sich einfach durchführen. Sie werden dadurch hergestellt, daß man die

30 plättchenförmigen Substrate, die in einer wäßrigen Suspension vorliegen, mit dem Beschichtungsmittel vermischt. Die Kupfer- und Manganverbindungen lassen sich der Suspension gleichzeitig oder nacheinander

35 zudosieren. Vorzugsweise wird die wäßrige Suspension, die die plättchenförmigen Substrate enthält, zuerst mit dem Mangansalz und gleichzeitig mit dem Titansalz versetzt, und die Mischung wird dann mit dem in Wasser

gelösten oder in fester Form vorliegenden Kupfersalz versetzt. Geeignete Metallsalze sind insbesondere Halogenide, Nitrate und Sulfate, vorzugsweise die Chloride. Die Fällung der Kupfer- und Manganoxide, die auf den in der Suspension dispergierten plättchenartigen Substraten abgetrennt werden, wird durch geeignete pH- und Temperaturbedingungen erreicht.

Die farbgebenden Verbindungen können als Feststoffe oder Lösungen entweder nacheinander oder gleichzeitig während der Beschichtung mit dem Titansalz oder nachdem die Beschichtung den gewünschten Farbendpunkt erreicht hat zugegeben werden. Vorzugsweise wird das Mangansalz gleichzeitig mit dem Titansalz zugegeben, um die beste Rutil-TiO₂-Bildung und Farbbildung zusätzlich zu der niedrigstmöglichen Calcinierungstemperatur zu gewährleisten.

Bei einem bevorzugten Herstellungsverfahren wird vor der Beschichtung mit wäßrigen Oxiden zur Erleichterung der Rutil-TiO₂-Bildung eine SnO₂-Schicht gebildet. Das Vorhandensein von SnO₂ stabilisiert das Pigment bei höheren Calcinierungstemperaturen deutlich und gestattet so eine höhere Flexibilität bei der Farbbildung. Der SnO₂-Gehalt beträgt 0,1-2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,5-1,5 Gew.-%, bezogen auf das Ausgangssubstrat.

Die hierfür jeweils erforderlichen Bedingungen sind dem Fachmann bekannt und aus entsprechenden Lehrbüchern ersichtlich. Nach den Fällungen werden die beschichteten Pigmente abgetrennt, gewaschen, bei 80-150°C getrocknet und bei 500-750°C, vorzugsweise 600-750°C, 30 bis 60 Minuten lang unter Luft calciniert.

Der Kupfer-Mangan-Oxidgehalt beträgt 2,5-20 Gew.-%, vorzugsweise 10-20 Gew.-%, insbesondere 10-15 Gew.-%, bezogen auf das Ausgangssubstrat.

Das Kupfer-Manganverhältnis kann in einem weiten Bereich schwanken. Vorzugsweise werden die Metallsalze in einem Molverhältnis von 2:1 bis 1:2 verwendet, wobei 1:1-Mischungen besonders bevorzugt sind. Außerhalb dieser Werte beginnt das Pigment, eine unerwünschte bräunliche Färbung anzunehmen. Ein 1:1-Verhältnis mit einem Minimum von 3% CuCl₂ · 2 H₂O bezogen auf die verwendete Substratmenge ist besonders bevorzugt. Überraschenderweise beträgt die Mindestmenge an CuCl₂

13.08.03

- 5 -

2 H₂O bei einem Verhältnis von 1:2 5% bezogen auf die verwendete Substratmenge, während sie bei einem Verhältnis von 2:1 10% beträgt. Der Durchschnittsfachmann kann Ausgangsmaterialkonzentrationen und relative Metallmengen darin für einen vorgegebenen erwünschten Produktgehalt routinemäßig bestimmen.

Die Calcinierungstemperatur liegt vorzugsweise über 600°C. Temperaturen über 750°C wirken sich negativ auf das Pigment aus.

10 Unerwartet ist, daß die gleichzeitige Zugabe der Mangan- und Titanverbindungen die Bildung der Rutilstruktur in der TiO₂-Beschichtung bestimmt.

Das erfindungsgemäße Pigment weist eine dunkelgraue Pulverfarbe, ausgezeichneten Glanz, ein sehr reines Interferenzfarbbild und ein starkes Deckvermögen auf. Es lassen sich alle gewünschten Interferenzfarben herstellen. Das Dunkelgrau des Pulvers ist insofern von Vorteil, als es das Erscheinen der Interferenzkomplementierung drastisch verringert. Das erfindungsgemäße Pigment läßt sich mit einem geeigneten Weißpigment, wie einem TiO₂-Pigment mischen, wodurch man zu einem aluminiumschuppenähnlichen Produkt gelangt. Andere Grauwerte sind jedoch ebenfalls erzielbar. Aufgrund der dunklen Farbe ist ein geringerer Zusatz von Ruß zur Verdunkelung der Designformulierungen erforderlich.

25 Das Pigment eignet sich für den teilweisen Ersatz von Metallschuppen, insbesondere Aluminiumschuppen. Das Pigment weist eine genügend hohe Wetterfestigkeit auf, daß es als Farbmittel in Lacken für den Außenbereich, insbesondere für Auto-Außenlacke verwendet werden kann, und seine Dispergierbarkeit bleibt hoch und hat überhaupt keine negative Auswirkung auf den Farbton und Glanz des Basispigments. Das Pigment kann zur Verbesserung der Witterungsfestigkeit eine weitere Beschichtung mit z.B. hydriertem Zirkonoxid gemäß EP-B-0,268,918 (entspricht U.S. 4,828,623 oder EP-A-0,342,533) oder mit Al₂O₃/SiO₂ aufweisen.

35 Das erfindungsgemäße Perlglanzpigment kann nicht nur für Lacke für den Außenbereich, sondern auch bei vielen Außenmaterialien, wie zum Beispiel Kunststoffen, Verwendung finden.

13.05.02

- 6 -

Das Pigment kann weiterhin auch zur Pigmentierung von Engoben, Glasuren, Email und Keramikmaterialien verwendet werden.

- 5 Das Deckvermögen des neuen Pigments ist stärker als bei traditionellen Pigmenten, z.B. von E. Merck, Darmstadt, hergestellten Silberweißpigmenten.

- 10 Diese Eigenschaften können im Zusammenhang mit dem dunkelgrauen Pulver, wenn die Interferenz Silber ist, das Erscheinungsbild von Aluminiumschuppen nachahmen, was einen Vorteil der neuen Pigmente darstellt, der bei keinem anderen Produkt zum gegenwärtigen Zeitpunkt erzielt worden ist.

- 15 Ohne auf Details eingehen zu wollen, ist man der Meinung, daß der Fachmann aufgrund der vorhergehenden Beschreibung die vorliegende Erfindung in vollstem Ausmaß nutzen kann. Die folgenden bevorzugten spezifischen Ausführungsformen weisen daher nur Beispielcharakter auf und sollen den Rest der Offenlegung auf keine Weise einschränken.

- 20 Im Vorangegangenen und in den unten genannten Beispielen sind alle Temperaturen unkorrigiert in Grad Celsius angegeben und, falls nicht anders erwähnt, sind alle Teile und Prozentsätze Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozent.

- 25 Die vollständige Offenbarung aller vor- und untenstehend genannten Patentanmeldungen, Patente und Veröffentlichungen ist durch Bezugnahme in dieser Anmeldung enthalten.

Beispiele

30

Beispiel 1 – Glimmer + TiO_2 (Rutil) + $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 1,4, 1,5$)

- 35 2,2 ml einer 60%igen SnCl_4 -Lösung werden mit 60 ml 10%iger HCl verdünnt. 17,4 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ werden in der zur Beschichtung des Glimmersubstrats verwendeten TiCl_4 -Lösung (340 g $\text{TiCl}_4/\text{l H}_2\text{O}$) gelöst. Die Menge an TiCl_4 -Lösung hängt vom erwünschten Interferenzfarbendpunkt ab. 100 g Glimmer (Teilchengröße 10-60 μm) werden in 1,5 l entionisiertem Wasser unter Rühren auf 75°C erhitzt. Der pH-Wert wird mit

- 10%iger HCl auf 1,8 eingestellt. Die zuvor hergestellte SnCl_4 -Lösung wird der Aufschlämmung über einen Zeitraum von 45 Minuten zugegeben, wobei der pH-Wert durch gleichzeitige Zugabe einer 20%igen NaOH-Lösung bei 1,8 gehalten wird. Die Suspension wird 15 Minuten lang bei
- 5 75°C gerührt, und dann wird der pH mit 20%iger NaOH-Lösung auf 2,2 erhöht. Die $\text{TiCl}_4/\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung wird der Aufschlämmung zutitriert, wobei der pH durch gleichzeitige Zugabe einer 20%igen NaOH-Lösung bei 2,2 gehalten wird. Die Geschwindigkeit der TiCl_4 -Zugabe sollte zu Beginn
- 10 15 Minuten lang ungefähr 10 ml pro Stunde betragen und dann in 15-Minuten-Abständen auf 15 ml pro Stunde, 20 ml pro Stunde, 40 ml pro Stunde, 60 ml pro Stunde und schließlich zur Vervollständigung auf 80 ml pro Stunde ansteigen. (Die gelbliche Farbe zu diesem Zeitpunkt zeigt an, daß der Mangananteil in die wäßrige TiO_2 -Matrix eingebaut worden ist.) Sobald die gesamte $\text{TiCl}_4/\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung zugesetzt worden ist, wird
- 15 15 Minuten lang bei 75°C gerührt. Man gibt 15,0 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zu und rührt noch 15 Minuten lang. Der pH-Wert wird mit einer 2%igen Na_2CO_3 /20%igen NaOH-Lösung langsam auf 9,5 angehoben. Die Suspension wird 0,5 h bei 75°C gerührt. Es wird abfiltriert und das Produkt wird gewaschen, bei 110°C getrocknet und 30 Minuten lang unter Luft bei 600-750°C
- 20 calciniert.

Die Röntgenpulverbeugung zeigt das Vorhandensein der Rutil-Modifikation von TiO_2 und $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 1,4, 1,5$) an.

25 Beispiel 2 – Glimmer + TiO_2 (Anatas) + $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 1,4, 1,5$)

- 100 g Glimmer (Teilchengröße 10-60 μm) in 1,5 l entionisiertem Wasser werden unter Rühren auf 75°C erhitzt. Der pH-Wert wird mit 10%iger HCl auf 2,2 eingestellt. Dann wird soviel TiCl_4 -Lösung (340 g $\text{TiCl}_4/\text{l H}_2\text{O}$) der
- 30 Aufschlämmung zutitriert, daß der gewünschte Interferenzfarbendpunkt erreicht wird. Während der Zugabe wird der pH, der 2,2 beträgt, durch gleichzeitige Zugabe von 20%iger NaOH-Lösung bei 2,2 gehalten. Sobald die gesamte TiCl_4 -Lösung zugegeben worden ist, wird 15 Minuten lang bei 75°C gerührt. Es werden 15,0 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und 17,4 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
- 35 zugegeben und die Aufschlämmung wird noch 15 Minuten weitergerührt. Der pH-Wert wird mit einer 2%igen Na_2CO_3 /20%igen NaOH-Lösung langsam auf 9,5 angehoben und es wird 0,5 h lang bei 75°C gerührt. Es wird abfiltriert und das Produkt wird gewaschen, 16 Stunden bei 110°C getrocknet

und 30 Minuten lang unter Luft bei 600-700°C calciniert.

Die Röntgenpulverbeugung zeigt das Vorhandensein der Anatas-Modifikation von TiO_2 und $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 1,4, 1,5$) an.

5

Beispiel 3 – Glimmer + TiO_2 + $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 1,4, 1,5$)

100 g Glimmer (Teilchengröße 10-60 μm) in 1,5 l entionisiertem Wasser werden unter Rühren auf 75°C erhitzt. Der pH-Wert wird mit 10%iger HCl auf 2,2 eingestellt. Die $\text{TiCl}_4/\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung (17,4 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ gelöst in der Gesamtmenge der zur Erzielung des erwünschten Interferenzfarbendpunkts erforderlichen TiCl_4 -Lösung (340 g $\text{TiCl}_4/\text{l H}_2\text{O}$)) wird zu der Aufschlämmung zugegeben, wobei der pH durch gleichzeitige Zugabe einer 20%igen NaOH-Lösung bei 2,2 gehalten wird. (Die gelbliche Farbe zu diesem Zeitpunkt zeigt an, daß der Mangananteil in die wäßrige TiO_2 -Matrix eingebaut worden ist.) Sobald die gesamte $\text{TiCl}_4/\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung zugegeben worden ist, wird 15 Minuten lang bei 75°C gerührt. Nach Zugabe von 15,0 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, wird noch 15 Minuten lang gerührt. Der pH wird langsam mit einer 2%igen Na_2CO_3 /20%igen NaOH-Lösung auf 9,5 angehoben und es wird 0,5 h bei 75°C gerührt. Es wird abfiltriert und das Produkt wird gewaschen, 16 Stunden bei 110°C getrocknet und 30 Minuten lang an der Luft bei 600-700°C calciniert. Mittels Temperaturen zwischen 600 und 650°C erhält man das TiO_2 ausschließlich in Anatas-Modifikation. Ein Rutil/Anatas-Mischprodukt bildet sich bei Temperaturen zwischen 650 und 700°C, wobei die Rutil-Modifikation dominiert. Das Produkt bzw. die Produkte zeigen ebenfalls das Beugungsmuster von $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 1,4, 1,5$) an.

30

Beispiel 4 - Glimmer + TiO_2 + $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 1,4, 1,5$)

100 g Glimmer (Teilchengröße 10-60 μm) in 1,5 l entionisiertem Wasser werden unter Rühren auf 75°C erhitzt. Der pH-Wert wird mit 10%iger HCl auf 2,2 eingestellt. Die $\text{TiCl}_4/\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung/ $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung [(17,4 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ sowie 15,0 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) gelöst in der Gesamtmenge der zur Erzielung des erwünschten Interferenzfarbendpunkts erforderlichen TiCl_4 -Lösung (340 g $\text{TiCl}_4/\text{l H}_2\text{O}$)] wird zu der Aufschlämmung zugegeben, wobei der pH durch gleichzeitige Zugabe einer 20%igen NaOH-Lösung bei 2,2 gehalten wird. (Die gelbliche Farbe zu

13.05.02

- 9 -

- diesem Zeitpunkt zeigt an, daß der Mangananteil in die wäßrige TiO_2 -Matrix eingebaut worden ist. Die hellblaue Färbung der Lösung zeigt, daß dies bei dem Kupfer(II)-Anteil nicht der Fall ist.) Sobald die gesamte $\text{TiCl}_4/\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}/\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ -Lösung zugegeben worden ist, wird
- 5 15 Minuten lang bei 75°C gerührt. Der pH-Wert wird langsam mit einer 2%igen Na_2CO_3 /20%igen NaOH -Lösung auf 9,5 angehoben und es wird 0,5 h bei 75°C gerührt. Es wird abfiltriert und das Produkt wird gewaschen, 16 Stunden bei 110°C getrocknet und 30 Minuten lang unter Luft bei 600-700°C calciniert. Mittels Temperaturen zwischen 600 und 650°C erhält
- 10 man das TiO_2 ausschließlich in Anatas-Modifikation. Ein Rutil/Anatas-Mischprodukt bildet sich bei Temperaturen zwischen 650 und 700°C , wobei die Rutil-Modifikation dominiert. Das Produkt bzw. die Produkte zeigen ebenfalls das Beugungsmuster von $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 1,4, 1,5$) an.

15 Farbwerte

- Die Farbwerte der erfindungsgemäßen Pigmente mit einer $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 1,4, 1,5$)-Beschichtung auf TiO_2 (Rutil)/Glimmer, die eine dominierende dunkelgraue Pulverfarbe aufweisen, wurden gemäß der Lab-Methode (DIN
- 20 5053) gemessen und sind in der folgenden Tabelle ihrer TiO_2 -Schichtdicke nach angeführt:

13.08.02

- 10 -

Tabelle I: Farbwerte

TiO ₂ (Rutil)/Glimmer + Cu _x Mn _{3-x} O ₄ (x = 1,4, 1,5)	45° über schwarz			22,5° über schwarz			45° über weiß		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
silber	24,54	-0,57	-3,09	60,00	-2,40	-5,21	29,74	-0,83	-2,10
	24,76	-0,66	-3,02	59,90	-2,44	-5,08	29,27	-0,84	-2,18
	26,26	-0,86	-2,62	60,14	-2,39	-4,08	30,71	-0,98	-2,11
	26,40	-0,96	-2,68	54,36	-1,12	-7,04	31,06	-1,05	-1,83
	26,51	-1,02	-2,69	60,09	-3,01	-4,68	30,88	-1,04	-1,81
gold	19,70	-1,00	5,89	53,27	-2,98	14,75	26,87	-1,08	2,47
	19,87	-1,01	5,97	52,95	-2,98	14,63	27,11	-1,14	2,54
	21,63	-1,39	6,39	50,92	-2,98	14,00	26,69	-1,61	4,09
	22,54	-1,43	8,50	53,13	-3,27	17,15	28,75	-1,60	5,57
	22,53	1,42	8,48	53,09	-3,29	17,19	28,75	-1,57	5,48
rot	14,97	3,73	-0,24	40,72	8,23	1,99	26,70	0,35	1,37
	15,01	3,76	-0,21	40,75	8,21	1,98	26,63	0,31	1,37
	15,07	4,04	0,28	39,83	8,13	2,80	23,16	1,14	0,34
	15,66	4,97	1,50	40,16	9,14	3,18	24,63	1,03	1,36
	15,68	4,97	1,51	40,06	9,11	3,24	24,77	0,96	1,37
violett	13,07	5,56	-7,95	37,91	11,87	-14,09	25,86	1,02	-1,66
	13,07	5,54	-7,92	37,89	11,77	-13,97	27,38	0,86	-1,37
	11,57	6,67	-8,38	34,79	12,85	-14,21	18,88	2,87	-4,55
	12,56	8,16	10,11	35,00	14,06	-16,99	24,26	1,98	-3,53
	12,58	8,18	-10,14	35,05	14,10	-17,04	24,11	2,07	-3,65
blau	13,24	1,57	-11,99	38,33	4,59	-24,41	24,14	0,04	-4,56
	13,25	1,52	-11,90	38,47	4,54	-24,35	24,21	-0,04	-4,38
	14,34	0,62	-12,18	38,30	1,23	-24,46	21,07	0,10	-6,87
	13,33	0,57	-12,48	36,15	1,11	-20,70	24,30	-0,38	-5,14
	13,36	0,56	-12,53	36,17	1,08	-20,65	24,35	-0,42	-5,04
blau-grün	15,87	-3,52	-4,60	45,52	-8,22	-10,93	26,42	-2,18	-1,61
	15,85	-3,53	-4,57	45,63	-8,36	-10,79	26,76	-2,26	-1,49
	15,19	-2,88	-5,26	41,65	-8,43	-7,97	24,00	-1,50	0,72
	15,47	-4,64	-5,35	40,38	-8,44	-9,24	26,64	-2,78	-1,31
	15,44	-4,62	-5,32	40,50	-8,47	-9,30	25,47	-2,77	-1,31
grün	18,81	-3,92	-1,14	47,38	-11,10	3,15	27,72	-2,52	0,47
	17,72	-3,86	-1,18	47,41	-11,10	3,14	27,57	-2,52	0,44
	19,68	-4,73	0,26	46,63	-11,64	3,18	28,36	-2,77	2,97
	21,33	-7,44	1,04	47,94	-13,76	2,17	32,82	-4,35	3,21
	21,42	-7,52	1,06	48,04	-13,87	2,13	32,50	-4,54	3,19

13.08.02

- 11 -

Die Elementarzusammensetzung der erfindungsgemäßen Pigmente mit einer $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 1,4, 1,5$)-Beschichtung auf TiO_2 (Rutil)/Glimmer, die eine dominierende dunkelgraue Pulverfarbe aufweisen, ist in der folgenden Tabelle ihrer TiO_2 -Schichtdicke nach angeführt:

5

Tabelle II: Elementarzusammensetzung

TiO ₂ (Rutil)/ Glimmer + Cu _x Mn _{3-x} O ₄ (x=1,4, 1,5)	% -TiO ₂		% -SnO ₂		% -Cu		% -Mn	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
silber	20,5	19,5	1,2	0,9	3,9	3,9	3,3	3,4
	19,7	18,3	1,1	0,9	4,0	4,0	3,3	3,4
gold	28,1	28,1	1,0	0,8	3,4	3,5	2,9	3,0
	31,0	29,6	0,9	0,8	3,3	3,4	2,8	2,9
rot	32,9	32,8	1,0	0,8	3,2	3,3	2,7	2,8
	34,9	32,9	0,9	0,8	3,1	3,3	2,7	2,8
violett	34,9	34,2	0,9	0,8	3,2	3,2	2,7	2,8
	36,7	35,1	0,8	0,8	3,0	3,2	2,6	2,7
blau	37,3	38,5	0,8	0,7	2,9	3,0	2,4	2,6
	40,6	38,4	0,8	0,7	2,9	3,0	2,4	2,6
blau-grün	42,3	42,4	0,7	0,7	2,8	2,8	2,3	2,4
	44,5	42,4	0,7	0,7	2,7	2,8	2,3	2,4
grün	44,6	45,0	0,7	0,6	2,7	2,7	2,2	2,3
	44,6	42,6	0,7	0,7	2,7	2,7	2,3	2,4

10 Das Deckvermögen der erfindungsgemäßen Pigmente mit einer TiO_2 (Rutil)/Glimmer + $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 1,4, 1,5$)-Beschichtung auf TiO_2 (Rutil)/Glimmer, die eine dominierende dunkelgraue Pulverfarbe aufweisen, ist in der folgenden Tabelle angeführt:

Pigment	Zum Decken erforderliche Dicke (ungefähre Angabe)
Iriodin® 9103	101 µm
erfindungsgemäße Violett- Interferenz	18 µm
erfindungsgemäße Blaugrün- Interferenz	23 µm

13.08.03

- 12 -

- * Bestimmung als Masseton in einem Cronar® 1860J-System der Fa. DuPont in einer Konzentration von 1 Gramm Pigment auf 10 Gramm 1860J-Material.

5

Ansprüche

1. Interferenzpigment mit einem plättchenförmigen Substrat, das mit Titandioxid und einem Mischmetalloxid von Kupfer und Mangan,
5 nämlich $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 1,4, 1,5$) beschichtet ist, wobei die Pigmentpulverfarbe dunkelgrau ist.
2. Pigment nach Anspruch 1, bei dem die Kupfer-Mangan-Oxidmenge 2,5 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Ausgangssubstrat beträgt.
- 10 3. Pigment nach Anspruch 1, bei dem das Molverhältnis von Kupfer zu Mangan im Bereich von 2:1 bis 1:2 liegt.
4. Pigment nach Anspruch 1, bei dem das Titandioxid in der Anatas-
15 Modifikation vorliegt.
5. Pigment nach Anspruch 1, bei dem das Titandioxid in der Rutil-
Modifikation vorliegt.
- 20 6. Pigment nach Anspruch 1, bei dem die plättchenförmigen Substrate Glimmer, synthetischer Glimmer, Glasschuppen, Keramikschuppen, synthetische Schuppen oder Perlglanzpigmente sind.
7. Pigment nach Anspruch 1, bei dem das Substrat mit SnO_2 beschich-
25 teter Glimmer ist.
8. Lack-, Kunststoff-, Engobe-, Glasur-, Email- oder Keramikmaterial enthaltend das Pigment nach Anspruch 1.